

PC-9020

3/8

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-293951

(43) 公開日 平成4年(1992)10月19日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 33/14	L H Y	7242-4 J		
A 6 1 L 25/00	A	7038-4 C		
C 0 8 F 2/46	M D H	7442-4 J		
220/38	M M U	7242-4 J		
C 0 8 K 3/10		7167-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数7(全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平3-86025	(71) 出願人	000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22) 出願日	平成3年(1991)3月25日	(72) 発明者	樋口 浩平 新潟県北蒲原郡中条町倉敷町2-28 株式 会社クラレ内
		(72) 発明者	中尾 公三 新潟県北蒲原郡中条町倉敷町2-28 株式 会社クラレ内
		(72) 発明者	米田 健二 新潟県北蒲原郡中条町倉敷町2-28 株式 会社クラレ内
		(74) 代理人	弁理士 田治米 登 (外1名)

(54) 【発明の名称】 ゲル状組成物及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 生体用粘着材や生体用電極、保温材、保冷材や貼付製剤用粘着材としてのゲル状組成物に、好適な導電性、凝集性、透明性、抗菌性を付与する。

【構成】 この発明のゲル状組成物は、分子中にスルホン酸基を有する単量体の重合体、多価金属塩及び水からなり、該重合体が多価金属水溶液を保持しているものである。スルホン酸基を有する単量体は他の単量体と共重合させてもよく、また、多価金属塩水溶液が更に水溶性多価アルコールを含んでいてもよい。この場合、多価金属塩水溶液が10乃至99重量%の割合で含まれていることが好ましい。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子中にスルホン酸基を有する単量体の重合体、多価金属塩及び水からなり、該重合体が該多価金属塩と水からなる多価金属塩水溶液を保持していることを特徴とするゲル状組成物。

【請求項2】 該重合体が、分子中にスルホン酸基を有する単量体と他の単量体との共重合体である請求項1記載のゲル状組成物。

【請求項3】 更に水溶性多価アルコールを含む請求項1又は2記載のゲル状組成物。

【請求項4】 該多価金属塩水溶液が該ゲル状組成物全体に対し10乃至99重量%の割合で含まれている請求項1、2又は3に記載のゲル状組成物。

【請求項5】 分子中にスルホン酸基を有する単量体を、多価金属塩水溶液中で重合させることを特徴とする請求項1記載のゲル状組成物の製造方法。

【請求項6】 分子中にスルホン酸基を有する単量体と他の単量体とを、多価金属塩水溶液中で共重合させることを特徴とする請求項2記載のゲル状組成物の製造方法。

【請求項7】 該多価金属塩水溶液が更に水溶性多価アルコールを含む請求項5又は6記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、導電性、凝集性、透明性、抗菌性に優れたゲル状組成物に関する。特に本発明は、生体用粘着材や生体用電極、保温材、保冷材や貼付製剤用粘着材として好適なゲル状組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、生体用粘着材や生体用電極等に使用するゲルとしては、ゼラチン（特公昭50-27317号公報）やカラヤガム（米国特許第4125110号明細書）等の天然親水性高分子や、二官能性架橋剤で架橋された親水性高分子（特公平2-29328号公報）などが知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、生体用粘着材や生体用電極用のゲルとして天然親水性高分子を使用した場合には、その高分子が天然物であるために、不純物や異物の混入が避けられず、そのためゲルの品質が安定しないのでゲルの粘着性が一定せず、また電極の電気的特性にも悪影響を与えたり、更に混入する不純物等が生体皮膚にアレルギー反応を引き起こしたりするという問題があった。

【0004】また、架橋された親水性高分子を使用した場合には、架橋後の加工が困難であり、柔軟性に欠ける等の問題があった。

【0005】本発明は、以上のような従来の技術の問題点を解決しようとするものであり、導電性、透明性等に優れ、生体用粘着材や生体用電極、保温材、保冷材や貼

2

付製剤用粘着材として好適なゲル状組成物及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、本発明のゲル組成物によって達成された。即ち、本発明は、分子中にスルホン酸基を有する単量体の重合体、多価金属塩及び水からなり、該重合体が該多価金属塩と水からなる多価金属塩水溶液を保持していることを特徴とするゲル状組成物を提供する。そしてそのゲル状組成物は、分子中にスルホン酸基を有する単量体を多価金属塩水溶液中で重合させることにより製造でき、この製造方法も本発明の一つの態様である。

【0007】本発明において、スルホン酸基を有する単量体は、それが多価金属塩水溶液中で重合した場合に、スルホン酸陰イオンと多価金属塩水溶液中の多価金属陽イオンとの間の静電的相互作用により重合体分子鎖の間に結合を形成させ、それにより得られたゲル状組成物に導電性、凝集性等の性質を付与するものである。このようなスルホン酸基を有する単量体としては、分子中に少なくとも一つの重合可能な官能基、好ましくはオレフィン系官能基と少なくとも一つのスルホン酸基を併せもつ種々の単量体を使用することができる。このような単量体としては、例えば、3-スルホプロピル（メタ）アクリレート、2-スルホエチル（メタ）アクリレート等のスルホアルキル（メタ）アクリレート、あるいは2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-ヒドロキシ-3-（N-スルホエチルアミノ）プロピル（メタ）アクリレート、スチレンスルホン酸などが使用できる。これらの中でもスルホアルキル（メタ）アクリレートが好ましく使用できる。特に、3-スルホプロピルメタクリレート、2-スルホエチルメタクリレートが好ましく使用できる。

【0008】また、これらの単量体として、そのスルホン酸基が有機陽イオン又は無機陽イオンとの塩となっているものも使用することもできる。このような有機陽イオンとしては、アンモニウムイオン、モノ、ジ、トリ又はテトラエチルアンモニウムイオン等の一級、二級、三級又は四級アンモニウムイオン、ピペリジニウムイオン等が挙げられる。無機陽イオンとしては、一価、多価にかかわらず種々の金属イオンが使用できる。このような金属イオンとしては、例えば、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、カルシウム等のアルカリ土類金属等のイオンが挙げられる。中でも、カルシウムイオン、カリウムイオン、ナトリウムイオンが好ましく用いられる。

【0009】スルホン酸基を有する単量体と共重合させるための他の単量体としては、スルホン酸基を有する単量体と共重合可能なものを使用することができるが、生成するゲル状組成物の保水能力を向上させること、また本発明のゲル状組成物の製造に際して当該他の単量体が一般に水溶性多価アルコール類に溶解させて使用するこ

3

とに鑑みて、親水性のものが好ましい。また、重合後のゲル状組成物の加工性をより容易なものとするために、架橋剤となるようなトリエチレングリコールビス(メタ)アクリレート等の親水性の多官能性単量体よりも親水性の一官能性単量体がより好ましい。このような他の単量体としては、特に2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートが好ましく使用できる。このような単量体は、一種類に限られることなく複数種類の単量体を同時に使用することができる。

【0010】以上のような他の単量体とスルホン酸基を有する単量体とを共重合させる際の共重合比率は、全単量体に対してスルホン酸基を有する単量体を好ましくは少なくとも10重量%以上、より好ましくは65~85重量%の範囲とする。

【0011】多価金属塩は、含水ゲル状組成物中で重合体の複数のスルホン酸陰イオン同士をその塩の金属陽イオンを介して静電的相互作用により架橋的に結合させるためのものである。このため多価金属塩の金属としては、イオンに解離した際に少なくとも2価のイオン、即ち多価イオンになることが必要である。金属陽イオンとして1価の金属イオンのみを使用した場合には、含水のゲル状組成物を生成することができない。

【0012】多価金属イオン塩の金属としては、例えばIIa族、IIb族、IIIb族等の金属を用いることができる。中でも、着色が起きないこと、安全性などの点から、多価金属塩化合物としては、カルシウム化合物、マグネシウム化合物、亜鉛化合物、アルミニウム化合物が好ましく使用できる。特に、カルシウム化合物が好ましく使用できる。

【0013】多価金属塩を形成する陰イオン側の種類としては、多価金属塩を水に対して溶解できるものとする限り種々の陰イオン種を用いることができるが、多価金属塩の水に対する溶解度を1重量%以上にさせるものが好ましく、pH安定性等も考慮すれば、塩素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン等を好ましく使用することができる。特に塩素イオン、硫酸イオンを好ましく使用することができる。

【0014】従って、以上述べたような多価金属陽イオンと陰イオンからなる多価金属塩としては、水に対する溶解度が1重量%以上のものが好ましく、例えば塩化カルシウム、硫酸マグネシウム、塩化亜鉛、ミョウバン等が好ましくは使用できる。特に塩化カルシウムを好ましく使用することができる。またこれらの塩は結晶水を有するものでも無水物であってもよい。

【0015】多価金属塩の水に対する使用量は、重合反応の前後にかかわらず、組成物から塩の析出が起きない範囲であれば、生成するゲル状組成物のゲル強度や柔軟性を所望のものとするために適宜選択することができる

4

が、多価金属イオンと重合体のスルホン酸基との静電的結合の数を増加させるために、一般に多い方が望ましい。即ち、スルホン酸基と多価金属イオンとの間の静電的結合の数が多ければ、生成するゲル状組成物のゲル強度が向上する。従って、好ましい多価金属塩の濃度は、多価金属塩の種類等によっても異なるが、ゲル状組成物全量に対して、0.2~4.0重量%、より好ましくは1.0~2.5重量%の範囲である。

【0016】本発明のゲル状組成物に使用する水としては一般の水道水を使用することができるが、特に蒸留水や脱イオン水を好ましく使用できる。

【0017】本発明のゲル状組成物には、その含水ゲルからの水の蒸発防止やその組成物中に保持される水溶液の凝固点降下の目的で、水溶性多価アルコールを加えることができる。水溶性多価アルコールとしては、1分子中に水酸基が少なくとも2以上で炭素数6以下のものを好ましくは使用することができる。例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリンなどが挙げられる。中でもグリセリンが最も好ましい。水溶性多価アルコールの濃度は、ゲル状組成物全量に対し好ましくは30~70重量%、より好ましくは45~55重量%の範囲である。

【0018】本発明のゲル状組成物の製造にあたっては、多価金属塩は原料混合物に十分溶解させることが好ましく、そのために予め多価金属塩水溶液として使用するのが好ましい。このような多価金属塩水溶液は、ゲル状組成物に対し10~99重量%の範囲、好ましくは40~80重量%の範囲で使用することができる。従って、本発明のゲル状組成物の製造方法は、スルホン酸基を有する単量体及び必要に応じて他の単量体とを、水溶性多価アルコールを必要に応じて含有する多価金属塩水溶液中で重合させることを特徴としている。

【0019】単量体を重合させる方法としては、熱や紫外線照射により重合反応が開始するような、当業者に公知の一般的なラジカル重合法を適用することが好ましい。即ち、重合反応は、単量体、多価金属塩水溶液、水溶性多価アルコール及びラジカル重合開始剤を、目的とする性能(柔軟性、導電性、粘着性等)に応じた割合に混合し、所望の形状の容器に注入した後に加熱あるいは紫外線を照射することにより行うことができ、これにより所望の形状の透明で均一な表面のゲル状組成物を得ることができる。この場合、熱ラジカル重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等を使用することができ、また紫外線ラジカル重合開始剤としては、ベンゾインアルキルエーテル、ベンゾフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等を使用することができる。

【0020】本発明の製造方法で得られたゲル状組成物は、一般に重合体100g当たりスルホン酸基の量が0.04~0.52モル、好ましくは0.26~0.4

4モルとなるものである。

#### 【0021】

【作用】本発明のゲル状組成物においては、スルホン酸基を有する単量体を多価金属塩水溶液中で重合させているので、重合体のスルホン酸基と多価金属陽イオンとが静電的、且つ架橋的に結合し、それにより重合体が多価金属水溶液をその中に保持してゲル化することが可能となる。また、多価金属塩水溶液に水溶性多価アルコールを含有させる場合には、生成したゲル状組成物からの水分蒸発や、保持される水溶液の凝固点降下を可能とする。

#### 【0022】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0023】実施例1

3-スルホプロピルメタクリレートのカリウム塩（以下、SPMと記す）23.86重量部と塩化カルシウム1.56重量部とを、水13.68重量部に溶解し、これに1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（商品名：イルガキュア-184、チバガイギー製）0.038重量部と2-ヒドロキシエチルメタクリレート9.04重量部とをグリセリン53.42重量部に溶解させたものを混合し均一なモノマー水溶液を得た。

【0024】この水溶液をシャーレに深さ2mmまでいれ、40Wのケミカルランプ（FL40BL、株式会社東芝製）の下15cmの位置に置き、全体を窒素置換した後、10分間紫外線を照射した。その結果、無色透明で流動性のない柔軟なゲル状組成物を得た。

【0025】得られたゲル状組成物に対し、導電性、凝集性、透明性及び抗菌性について以下に示す試験を行った。その結果を表1に示す。それによれば、本発明のゲル状組成物は導電性、凝集性、透明性及び抗菌性について優れた性質を示した。

【0026】導電性試験：厚さ2mmのゲル状組成物を1辺41mmの正方形に切断してステンレス板に挟み、1kHzの交流電圧を印加した場合のインピーダンスを測定した。

【0027】凝集性試験：シート形のゲル状組成物を垂直に立てて、6時間後にゲル状組成物が流動したか或いは流動せずにその形状を維持しているかを目視にて観察した。表中、流動しなかった場合を○、流動した場合を×で示す。

【0028】透明性試験：厚さ2mmシート形のゲル状組成物を目視にて観察した。表中、透明の場合を○、半透明もしくは不透明の場合を×で示す。

【0029】抗菌性試験：ゲル状組成物を室内に1年間放置してカビの発生の有無を目視にて観察した。表中、カビの発生が観察されなかった場合を○、観察された場合を×で示す。

#### 【0030】実施例2

SPM34.95重量部、塩化カルシウム2.28重量部、水20.35重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート8.75重量部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン0.038重量部、グリセリン35.95重量部を実施例1と同様に混合し、実施例1と同様な操作により無色透明で非流動性の、弾力性を有するゲル状組成物を得た。このゲル状組成物に対して、実施例1と同様な試験を行い、その結果を表1に示す。それによれば、本発明のゲル状組成物は導電性、凝集性、透明性及び抗菌性について優れた性質を示した。

#### 【0031】実施例3

単量体としてSPMのみを34.95重量部を使用し、グリセリンを44.8重量部使用する以外は、実施例1と同様の組成を用いそして同様の操作により、流動性のゲル状組成物を得た。このゲル状組成物に対して、実施例1と同様な試験を行い、その結果を表1に示す。それによれば、本発明のゲル状組成物は導電性、凝集性、透明性及び抗菌性について優れた性質を示した。

#### 【0032】実施例4

多価金属塩としてミョウバン（ $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ）0.75重量部を使用する以外は実施例3と同様の組成を用いそして同様の操作により、非流動性のゲル状組成物を得た。このゲル状組成物に対して、実施例1と同様な試験を行い、その結果を表1に示す。それによれば、本発明のゲル状組成物は導電性、凝集性、透明性及び抗菌性について優れた性質を示した。

#### 【0033】実施例5

多価金属塩として塩化亜鉛3.0重量部を使用する以外は実施例3と同様の組成を用いそして同様の操作により、非流動性のゲル状組成物を得た。このゲル状組成物に対して、実施例1と同様な試験を行い、その結果を表1に示す。それによれば、本発明のゲル状組成物は導電性、凝集性、透明性及び抗菌性について優れた性質を示した。

#### 【0034】実施例6

多価金属塩として硫酸マグネシウム1.5重量部を使用する以外は実施例3と同様の組成と同様の操作により、非流動性のゲル状組成物を得た。このゲル状組成物に対して、実施例1と同様な試験を行い、その結果を表1に示す。それによれば、本発明のゲル状組成物は導電性、凝集性、透明性及び抗菌性について優れた性質を示した。

#### 【0035】比較例1

金属塩として食塩1.0重量部を使用する以外は実施例3と同様の組成、操作により重合させたところ、粘度は極めて高いが流動性の組成物を得た。即ち、ゲル状組成物は得られなかった。このゲル状組成物に対して、実施例1と同様な試験を行い、その結果を表1に示す。それによれば、このゲル状組成物はこの発明のゲル状組成物

7

に比べ、導電性及び凝集性に劣っていた。

# 【0036】比較例2

カラヤガム40重量部、グリセリン57重量部、プロピレングリコール3重量部、塩化ナトリウム0.07重量部、水3重量部及び塩化カルシウム0.06重量部を含む組成物をシート状に注型し、加圧下で80℃まで加熱した。この温度を、この組成物がシート基材となるまで維持することによりカラヤガム組成物を得た。この組成物に対して、実施例1と同様な試験を行い、その結果を表1に示す。それによれば、この組成物はこの発明の10

# 【0037】比較例3

テトラエチレングリコール-ビス-メタクリレート0.\*

8

\*21重量部と1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン0.15重量部とを、アクリル酸30.0重量部に溶解させた。この溶液をグリセリン50.0重量部に添加した。この混合物を攪拌しながら、水酸化カリウム9.9重量部を水9.9重量部に溶解させた水溶液を添加し、モノマー調合液を得た。この調合液を、実施例1と同様の装置を用い同様な操作によりゲルを得た。このゲルに対して、実施例1と同様な試験を行い、その結果を表1に示す。それによれば、このゲルはこの発明のゲル状組成物に比べ導電性に劣っていた。

# 【0038】

## 【表1】

		導電性 (Ω)	凝集性	透明性	抗菌性
実施例	1	22.9	○	○	○
	2	12.9	○	○	○
	3		○	○	○
	4	12.1	○	○	○
	5	13.5	○	○	○
	6		○	○	○
比較例	1	30.0	×	○	○
	2		○	○	×
	3	80.0	○	○	○

# 【0039】

【発明の効果】本発明によれば、不純物を多く含む天然30 親水性高分子材料を使用せずに、スルホン酸基を有する単量体を多価金属塩水溶液中で重合させるので、高分子鎖に存在するスルホン酸基を多価金属陽イオンで静電的結合により架橋させることができ、従来例に比べて、優

れた導電性、凝集性、透明性及び抗菌性を有し且つ品質の一定した、生体用粘着材や生体用電極、保温材、保冷材や貼付製剤用粘着材に好適なゲル状組成物が得られる。また、ゲルの導電性、凝集性等の諸性質は、ゲル状組成物の各成分比を変化させることにより容易に調節することができる。